



TITLE:

# 高温水蒸気雰囲気での木材のレオロジー

AUTHOR(S):

師岡, 淳郎

---

CITATION:

師岡, 淳郎. 高温水蒸気雰囲気での木材のレオロジー. 木材研究・資料  
1999, 35: 12-20

ISSUE DATE:

1999-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/51399>

RIGHT:

## 高温水蒸気雰囲気での木材のレオロジー\*

師 岡 淳 郎\*\*

### Rheological Properties of Wood under High Temperature Steam\*

Toshiro MOROOKA\*\*

(平成11年 9 月受理)

#### 1. 緒 言

木材は湿潤・加熱状態で、細胞壁に大きな損傷を被ることなく、横方向に大きく圧縮される。その状態で乾燥すると変形は固定され、高密度の圧縮木材がえられる。これによりスギなどの針葉樹材や早生広葉樹材は硬質材に変換され、それらは、家具、住宅の床、内装材料など従来の軟質材の制限を超えた用途へ利用できる。しかし、上に述べた変形固定は一時的で、いったん乾燥状態で圧縮固定された木材は、水分と熱によってほぼ原寸に復帰する<sup>1)</sup>。変形を永久的に保持するために、樹脂処理<sup>2~4)</sup>や化学修飾<sup>5)</sup>が試みられている。これに対して化学薬品を使わない処理法として熱処理<sup>6~8)</sup>がある。例えば、180°C、24時間の処理により圧縮変形は永久に固定される。これは、細胞壁高分子に蓄えられた応力が、その分解により解放されることによる。この処理には長時間を要するが、処理過程で化学薬品を使わないため、環境保護の観点から、今日的な処理といえる。このような乾燥状態での熱処理と対照的に、水分の存在下での熱処理すなわち高温高圧水蒸気処理<sup>9)</sup>は、熱処理と同じ温度でなされた場合でも全く異なる結果をもたらす。この場合、試料に加えられた変形は 180°C、10分程度の処理で完全に固定される。ちなみに、水蒸気処理木材の MOE や MOR 低下は熱処理材のそれらと比べてわずかである。水蒸気処理による変形の固定のメカニズムを明らかにするために、処理過程での応力緩和やクリープ測定が有効である。本稿では、0~200°C の温度域での湿潤材（スギ）の横圧縮応力緩和<sup>10)</sup>およびクリープ<sup>11)</sup>測定に基づいて、処理により生じる構造変化に関してどのような知見が得られるかを紹介する。

#### 2. 応力緩和からの情報

図 1a に 0~100°C の、図 1b に 100~200°C での応力緩和曲線を示す。応力は同じ緩和時間で比べると測定温度の上昇とともに大きく低下し、0°C での初期値、40 kg/cm<sup>2</sup> に対して、200°C ではその 1/10 まで低下する。また、応力の緩和時間による低下をみると、100°C 以下の場合には、ほぼ 3 分程度でレベルオフするが、100°C 以上では長時間に渡って低下し続けることがわかる。特に 160°C 以上での応力低下は著しく、値は 0 に向かう。また、初期応力値を 1 として規格化した場合、100°C 以下での規格化応力曲線の形状や応力値はほぼ同じで重なりあうが、100°C 以上での曲線は測定温度によって異な

---

\* 第54回木研公開講演会（平成11年 5 月28日）において講演

\*\* 木質バイオマス部門物性制御分野 (Laboratory of Property Enhancement, Division of Wood Biomass Science)

Keywords : 高温水蒸気, 湿潤木材, 応力緩和, クリープ, 回復度

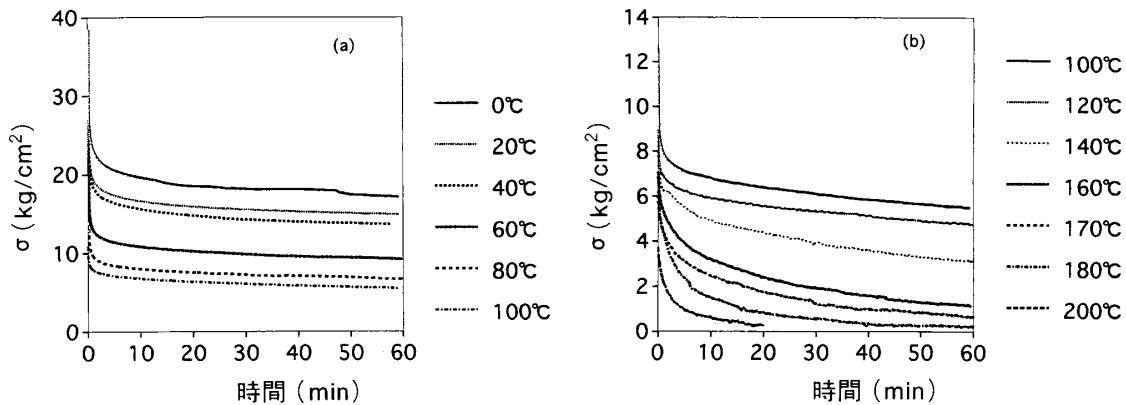


図1 スギ湿潤材放射方向の応力 ( $\sigma$ ) 緩和曲線。(a) 0~100°C, (b) 100~200°C

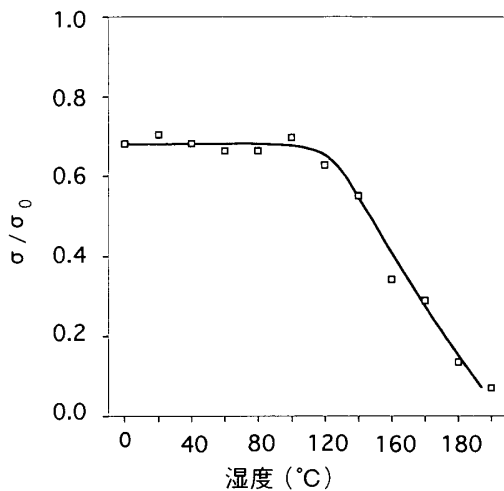


図2 20分における規格化応力 ( $\sigma/\sigma_0$ ) と温度の関係

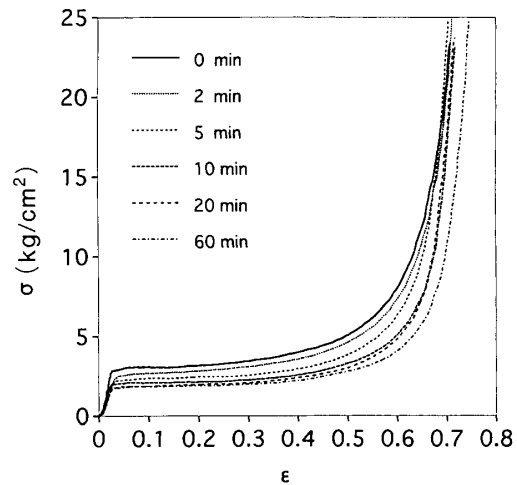


図3 180°C で0~60分間、予備水蒸気処理したスギ材の応力 ( $\sigma$ )—ひずみ ( $\epsilon$ ) 図

り、温度の増加につれて素早く低下した。このような差異は、一定時間緩和後の規格化応力  $\sigma/\sigma_0$  の温度変化を見るとわかりやすい。図2に20分後の  $\sigma/\sigma_0$  と温度の関係を示した。図でプロットは120°Cまで一定値をとるが、そこから急に減少し、200°Cで0.1まで低下する。これらの現象は、120°C付近から、木材中で何らかの構造変化が生じていることを示唆している。

高温水蒸気下で木材に生じる構造変化は、応力—ひずみ図に端的に現れる。図3に所定の時間、180°Cの水蒸気下で予備処理した後に、同じ雰囲気中で測定した応力—ひずみ図を示す。一般に発泡体等のセル構造体が横圧縮大変形を受けた場合、その応力—ひずみ図は、線形弾性域、ついで応力がほぼ一定の高原域、ひずみの増加に対して応力が著しく増加する圧密域の3領域で構成される。図で、どの曲線もほぼ同じ形状であるが、時間の増加とともに高原域の応力値が低下することがわかる。これは細胞壁構成成分分子の分解によると思われる。高原域終端付近のひずみ0.5での応力値  $\sigma_{0.5}$  の予備処理時間による変化を図4に示す。 $\sigma_{0.5}$  は120°Cで予備処理した場合、時間によらず一定であるが、さらに高温で処理すると、時間とともに低下する。特に、160°C以上で応力の低下はレベルオフし、その時間は、温度の増加とともに短時間側に移動することがわかる。これらのことは、温度が増加すると、細胞壁構成成分分子の分解が生じ、その分解速度が大きくなることを示唆している。

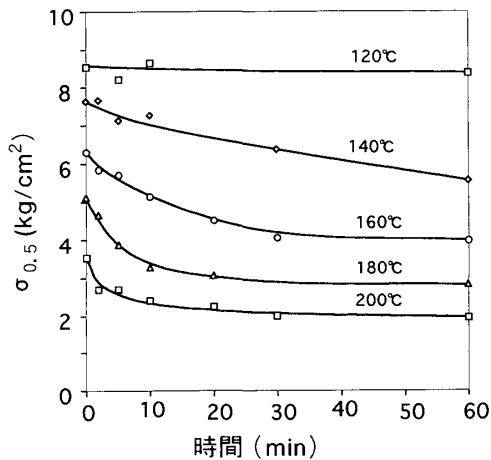


図4 各温度でのひずみ0.5における応力  $\sigma_{0.5}$  と予備水蒸気処理時間の関係

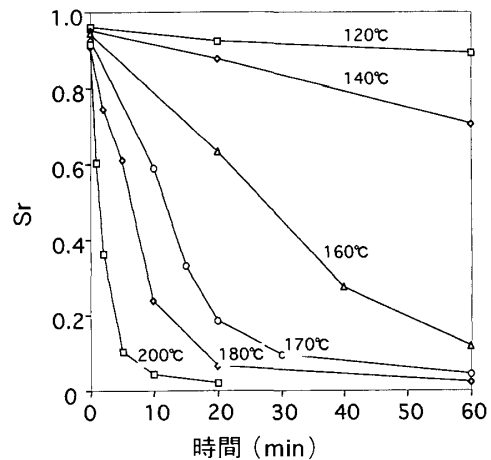


図5 各温度で水蒸気処理した場合の回復度 ( $S_r$ ) と時間の関係

棚橋らは、210°C、1分の水蒸気処理でヘミセルロース、リグニン両者の分解が生じることを報告している<sup>12)</sup>。特に、ヘミセルロースは急速に加水分解され低分子化し、ほとんど完全に木材から抽出される。一方、Hsuらは200°C、1～4分の水蒸気処理でセルロースやリグニンは影響されず、ヘミセルロースのみ加水分解されて低分子化することを観察した<sup>13)</sup>。これらのことから、200°C、60分までの水蒸気処理の場合には、ヘミセルロースの分解に加えて若干のリグニンの分解も生じると考えられる。従って、 $\sigma_{0.5}$  が時間とともに低下することは、ヘミセルロースの分解すなわち分子鎖の切断に伴って、内部応力が緩和することに対応し、それがやがてレベルオフする理由は、ヘミセルロース以外で分解する部分はわずかであるためと考えられる。

水蒸気処理によるこのような木材の構造変化は、横圧縮変形の永久固定の問題と密接に関連している。図5に水蒸気処理による回復度の処理時間による変化を示す。120°Cの処理では、時間によらず、与えた圧縮変形のほとんどが回復する。しかし、160°C以上の処理では回復度は、時間と共に大きく低下し、その低下割合は温度の増加とともに増加した。

200°C以下の水蒸気処理による回復度の低下、即ち永久固定に寄与する因子として、(1)細胞壁構成成分分子鎖の切断、あるいは、これと逆に、(2)何らかの凝集構造の形成が考えられる。前者としては、ヘミセルロース鎖の切断と若干のリグニン分解があり、後者の可能性としては、セルロースマイクロフィブリル幅の増大、結晶面間隔の規則性の増加、何らかの架橋構造やそれ以外の一時的な凝集構造の形成が挙げられる。しかし、(1)と(2)では固定のメカニズムが大きく異なる。(1)では、マトリックス部分に蓄えられた応力が鎖の切断によって解放されることにより回復度の低下をもたらす。この場合、回復度低下と応力低下は連動するはずである。しかし、(2)の場合には、応力を保持する構造が生成し、回復度の低下は必ずしも応力低下を伴わない。

上に述べたことから、回復度と応力緩和の同時測定を行うと、水蒸気処理による木材中の構造変化に関する知見が得られるはずである。回復度—時間図(図5)と応力緩和図(図1b)から時間軸を消去すると、直接的に回復度と、その時の残留応力の関係が分かる。図6に温度120～200°C、処理時間0～60分の範囲で得た回復度  $S_r$  と残留応力の関係を示す。図で200°Cの結果を除くと、すべてのプロット点は一本の曲線に乗り、回復度は処理温度や時間に依らず、残留応力のみで決まることがわかる。このことから、構造変化について、以下のような分類が可能となる。

$S_r > 0.93$  の範囲では、加えた圧縮変形はほとんど回復する。この範囲の応力低下はマトリックスの

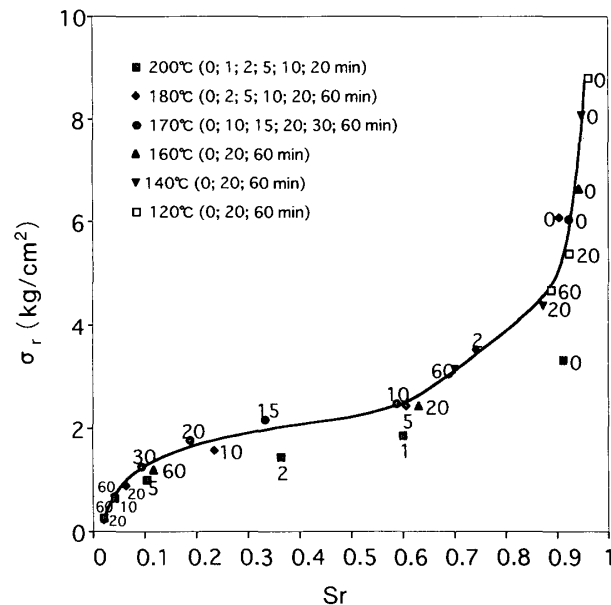


図6 各温度、時間における残留応力 ( $\sigma_r$ ) と回復度 ( $S_r$ ) の関係  
(図中の数字は処理時間を示す)

軟化による。 $S_r=0.93-0.60$  の範囲では、残留応力と回復度は、ほぼ直線関係にあるが、図4からこの範囲の各処理では、ヘミセルロースの分解が生じているはずである。従ってこの範囲での回復度低下は、(1)型即ちヘミセルロースの分解による応力の解放に基づくと考えられる。 $S_r=0.60-0.20$  の範囲は興味深い。この範囲では大きな回復度の低下の割に応力低下はわずかである。この現象は、主に(2)型の構造変化に基づくと考えられる。 $S_r<0.2$  の範囲で、応力は  $S_r$  の減少に伴って急減し、 $S_r=0$  で応力も0になる。この範囲では再び、(1)型の構造変化が主となり、ヘミセルロースだけでなくリグニンの分解も生じていると考えられる。

以上のことから、 $200^\circ\text{C}$  以下での水蒸気処理で生じる構造変化は主にヘミセルロースの分解とリグニンの若干の分解であるが、ある条件の処理ではなんらかの凝集構造<sup>14)</sup>が生じていると考えられ、処理によりどの構造変化が優勢であるかは、図6の曲線のどこに位置する処理であるかで判断できることが分かる。

### 3. クリープからの情報

上で、水蒸気処理時間や温度によって、生じる構造変化が異なることが推察された。その変化が、上で述べたような分子鎖の切断(1)型と、凝集構造の生成(2)型という相反する構造変化であるとするならば、それらの違いはクリープ挙動にもっと敏感に反映される可能性がある。以下で高温、高圧水蒸気下におけるスギ材放射方向の圧縮クリープ測定結果に基づいて、材中で生じる構造変化について述べる。

図7は、 $20-190^\circ\text{C}$  の範囲で得た応力レベル0.36でのクリープコンプライアンス曲線を示す。 $20^\circ\text{C}$ 、 $120^\circ\text{C}$  および  $140^\circ\text{C}$  では、クリープコンプライアンスは、瞬間変形後約3分でレベルオフしたが、 $160^\circ\text{C}$  以上では、単調に増加し、温度の増加とともに、増加の傾向が激しくなった。特に、 $190^\circ\text{C}$  での、それは、著しく大きく、30分で0.04を越えた。このように、クリープコンプライアンスは測定温度によって大きく変化した。それらの結果からは、細胞壁に生じた構造変化の情報は得られない。我々は次に、線形域を超える高い応力レベルでクリープ測定を試みた。

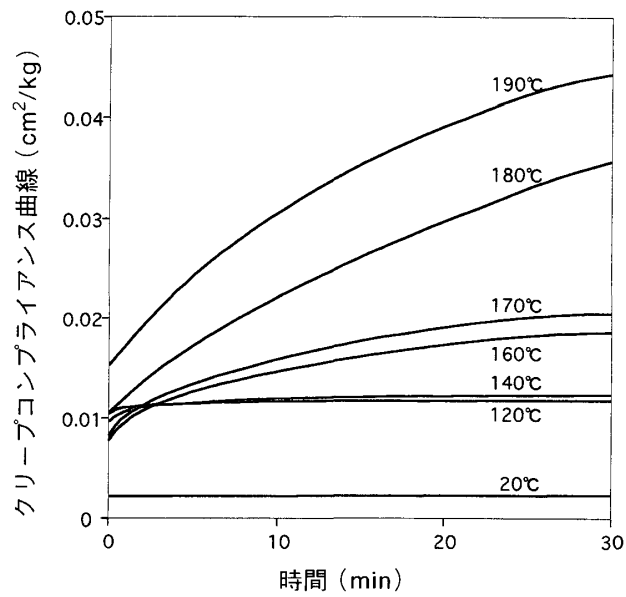


図7 温度での応力レベル0.36におけるクリープコンプライアンス曲線

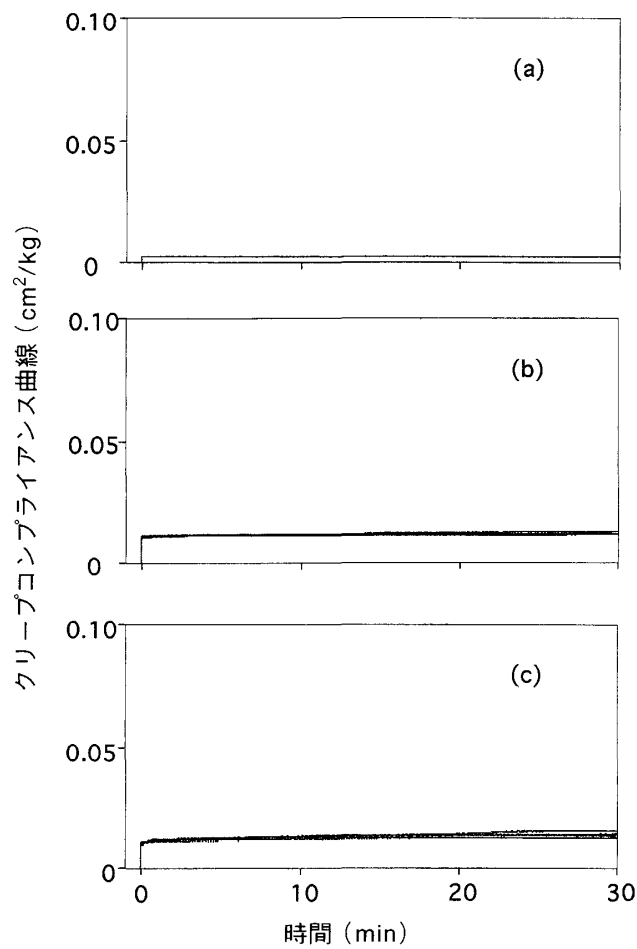


図8 温度 (a) 20°C, (b) 120°C と (c) 140°C における応力レベル 0.36, 0.53, 0.71 でのクリープコンプライアンス曲線

図8は、20°C、120°C、140°Cにおける応力レベル0.36、0.53、0.71でのクリープコンプライアンス曲線を示す。クリープコンプライアンスは、温度とともに増加するが、応力レベルによらず、各温度での曲線は、互いに重なった。これは、木材横圧縮において、応力レベル0.7付近まで線形性が成り立つとする既往の結果<sup>15)</sup>と一致する。一方、160°C以上の結果は、それ以下の温度のそれらと大きく異なった。図9に170°Cの結果を示す。図で10分までのクリープコンプライアンス曲線は、140°C以下のそれと類似し、応力レベルによらず、互いに重なった。しかし、10分後には、応力レベル0.71でのクリープコンプライアンス曲線は、他の応力レベルのそれらと分かれ、時間とともに増加することがわかる。

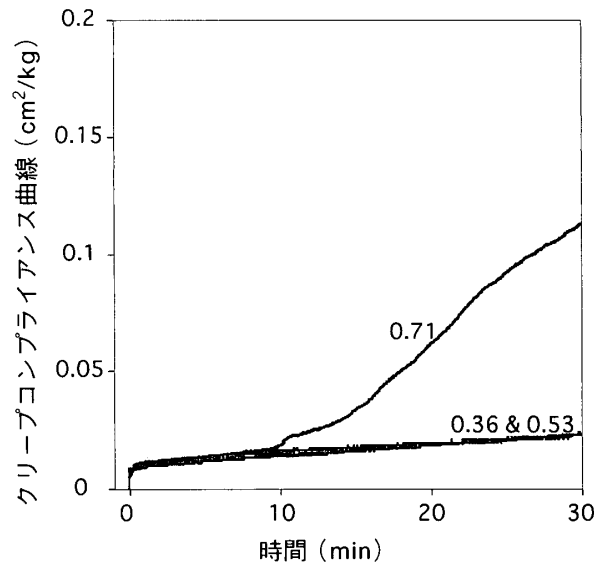


図9 応力レベル0.36、0.53、0.71でのクリープコンプライアンス曲線 (170°C)

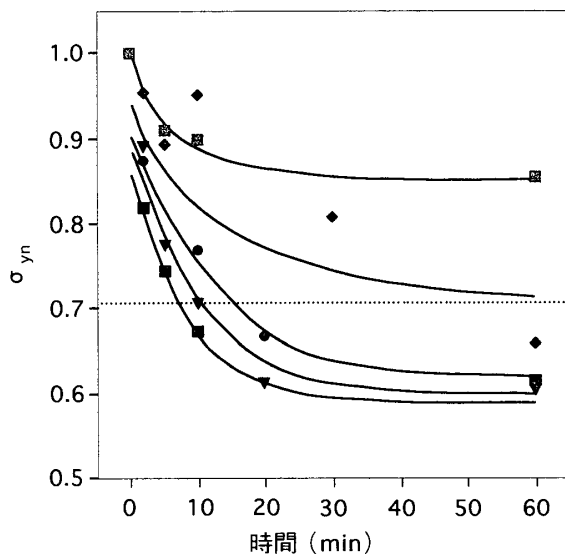


図10 各温度で予備水蒸気処理した場合の規格化降伏応力と水蒸気処理時間の関係。■: 120°C, ◆: 140°C, ●: 160°C, ▼: 180°C, ■: 200°C

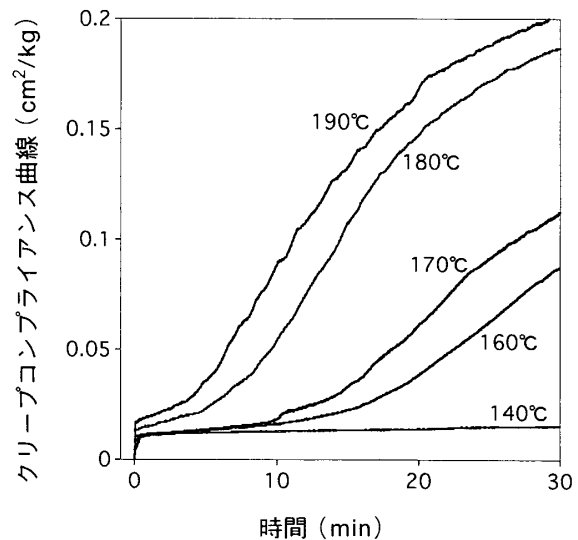


図11 各温度における応力レベル0.71でのクリープコンプライアンス曲線

同様の現象が 160～200℃ での測定結果について認められた。

このような、応力レベルによるクリープコンプライアンス曲線の違いを明らかにするために水蒸気処理下での降伏応力の時間変化に注意した。図10は、各温度における圧縮前の予備水蒸気処理時間による規格化した降伏応力  $\sigma_{yn}$  の変化を示す。 $\sigma_{yn}$  は、予備処理していない時の降伏応力に対する所定時間予備処理した時のその比で定義した。120℃ の  $\sigma_{yn}$  は、最初減少した後、ほとんど一定値となった。しかし、140℃ およびそれ以上の温度での  $\sigma_{yn}$  は、明らかに温度の上昇と予備処理時間の増大とともに減少した。図中の点線は、応力レベル0.71を示している。140℃ での  $\sigma_{yn}$  は、1時間後においても点線以下には減少しなかったが、160℃、180℃、200℃ では、それぞれ15分、10分、8分後に点線以下に減少した。これらの事実注意到、応力レベル0.71でのクリープコンプライアンス曲線を観察する。図11は、140～190℃ の温度範囲における結果を示す。クリープコンプライアンスは、140℃ では、ほとんど一定であったが、160℃ 以上では、一定時間経過後に時間とともに著しく増大した。その増大開始時

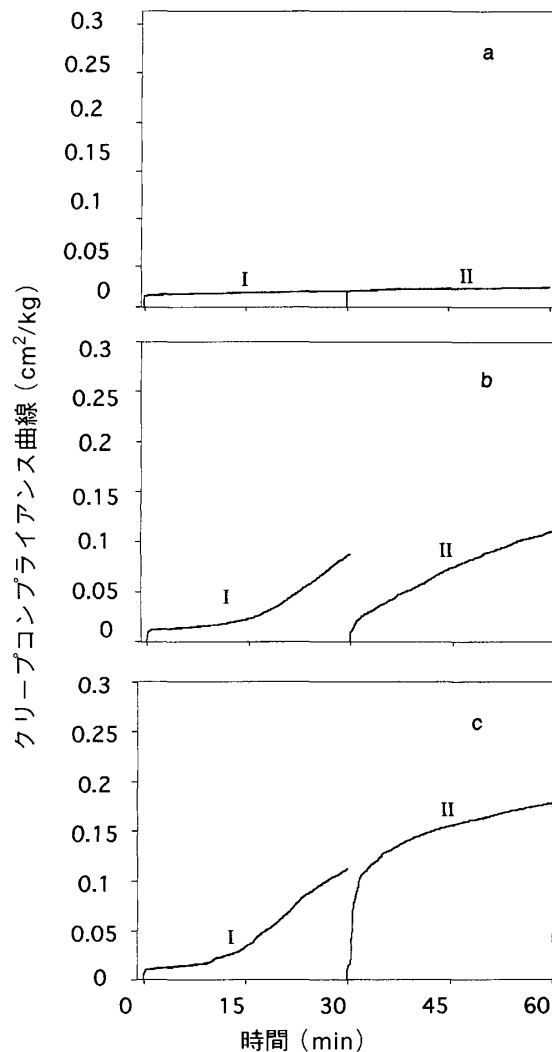


図12 応力レベル0.71における水蒸気処理過程での30分間のクリープコンプライアンス曲線 (I) と30分間予備水蒸気処理後、同じ雰囲気を得たクリープコンプライアンス曲線 (II)。測定温度：a; 140℃, b; 160℃, c; 170℃



間は、160°C, 170°C, 180°C, 190°C で、それぞれ約15分, 12分, 9分, 5分であった。これらの時間は、図10における応力レベル0.71以下に  $\sigma_{yn}$  が減少するまでの時間に対応することがわかる。これらのことから、160°C 以上の処理では、応力一ひずみ図の高原域の応力値が、予備処理時間とともに減少し、クリープ測定で与えた値以下になり、それがクリープコンプライアンスの急激な増加をもたらしたことが分かる。このとき、細胞壁構成成分分子鎖の分解等の変質による高原域における応力のわずかな減少はクリープコンプライアンスの大きな変化として反映されることになる。

上で、構造変化は、回復度 Sr-残留応力曲線（図6）のどこに位置する処理であるかで、判断できることを示した。いま、処理として、140°C, 30分（Sr=0.93-0.60 の範囲の処理）、170°C, 30分の処理（Sr<0.2 の範囲の処理）および 160°C, 30分の処理（Sr=0.60-0.20 の範囲の処理）を行えば、前2者では、主に分子鎖の切断が生じるのに対して、最後の処理では何らかの凝集構造が生成するはずである。このことを確かめるために、これらの処理材に関して、応力レベル0.71で以下のようなクリープ測定を行う。2本の試料を用意し、一方については処理過程で30分間クリープ測定を行い、もう一方については、無負荷で30分間予備水蒸気処理をした後に、同じ水蒸気雰囲気で30分間クリープ測定を行う。前者で得られたクリープコンプライアンス曲線をⅠ、後者のそれをⅡとして、上の3種の処理温度について両者の比較を行った結果を図12a, b, c に示す。140°C（図12a）では、曲線Ⅰおよび曲線Ⅱは瞬間変形による急激な増加の後、時間とともに漸増したが、曲線Ⅱの瞬間クリープコンプライアンスは、曲線Ⅰの30分後のそれとほぼ等しく、2つの曲線は30分でよく連続した。170°C（図12c）では、曲線Ⅰは、15分頃から急増するが、曲線Ⅱは最初から急増し、短時間で曲線Ⅰの延長上に乗った。これらの場合に見られる曲線Ⅰおよび曲線Ⅱの連続性は、分子鎖の切断による構造変化に対応している。一方、160°C（図12b）での結果はこれと相当に異なった。曲線Ⅰは 170°C の場合と形が類似している。しかし、曲線Ⅱは、最初から急激に増加するものの、瞬間クリープコンプライアンスは、曲線Ⅰの30分後のそれと比べて、相当に小さかった。この結果は、クリープ変形が予備水蒸気処理によって大きく抑制されたことを意味し、何らかの凝集構造の生成を示している。

#### 4. 結 わ り に

応力緩和およびクリープなどのレオロジー測定は、通常、微小な変形あるいは小荷重下すなわち線形粘弾性の枠内で行われる。しかし、本実験では、応力緩和については50%圧縮を加えた大変形下で、クリープについては降伏値の70%以上の大きい荷重のもとで行った。このような大変形下でのレオロジー測定は木材横方向の構造変化を調べるにきわめて有効であった。この手法により、水蒸気処理で木材に生じる構造変化には2種の相反するものがあり、その一つは細胞壁構成成分分子鎖の切断であり、もう一つは、何らかの凝集構造の形成を伴うものであることがわかった。また、処理によりどちらの構造変化が優勢であるかは、残留応力-回復度曲線のどこに位置する処理を行ったかで判断できることも明らかになった。

#### 引 用 文 献

- 1) M. NORIMOTO and J. GRIL: *J. Microwave Power and Electromagnetic Energy*, **24**, 931-936 (1989)
- 2) 井上雅文, 則元 京, 大塚康史, 山田 正: 木材学会誌, **37** (3), 227-233 (1991)
- 3) H. FUJIMOTO: *New Zealand FRI Bull.*, No. 176, 87-96 (1992)
- 4) M. INOUE, S. OGATA, S. KAWAI, R.M. ROWELL and M. NORIMOTO: *Wood and Fiber Sci.*, **25**, 404-410 (1993)
- 5) M. INOUE, T. MOROOKA, M. NORIMOTO, R.M. ROWELL and G. EGAWA: *New Zealand FRI Bull.*, No. 176, 181-189 (1992)
- 6) 井上雅文, 則元 京: 木材研究・資料, No. 27, 21-31 (1991)

- 7) M. NORIMOTO, C. OTA, H. AKITSU and T. YAMADA : *Wood Research*, No. 79, 23-33 (1993)
- 8) W. DOWIANTO, 井上雅文, 則元 京 : 木材学会誌, **43**, 303-309 (1997)
- 9) M. INOUE, M. NORIMOTO, M. TANAHASHI and R.M. ROWELL : *Wood and Fiber Sci.*, **25**, 224-235 (1993)
- 10) W. DOWIANTO, T. MOROOKA, M. NORIMOTO and T. KITAJIMA : *Holzforschung*, **53**, 541-546 (1999)
- 11) W. DOWIANTO, T. MOROOKA and M. NORIMOTO : *Holzforschung*, in press
- 12) M. TANAHASHI, T. GOTO, F. HORII, A. HIRAI and T. HIGUCHI : *Mokuzai Gakkaishi*, **35**, 654-662 (1989)
- 13) W.E. HSU, W. SCHWALD, J. SCHWALD and J.A. SHIELDS : *Wood Sci. Technol.*, **22**, 281-289 (1988)
- 14) 東原貴志, 師岡淳郎, 則元 京 : 木材学会誌, 投稿中
- 15) R.S.T KINGSTON and B. BUDGEN : *Wood Sci. Technol.*, **6**, 230 (1972)